

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/005180

International filing date: 23 March 2005 (23.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-084518
Filing date: 23 March 2004 (23.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 28 April 2005 (28.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 4 年 3 月 2 3 日

出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 4 - 0 8 4 5 1 8

パリ条約による外国への出願
に用いる優先権の主張の基礎
となる出願の国コードと出願
番号

The country code and number
of your priority application,
to be used for filing abroad
under the Paris Convention, is

J P 2 0 0 4 - 0 8 4 5 1 8

出 願 人
Applicant(s): 独立行政法人科学技術振興機構

2 0 0 5 年 4 月 1 3 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】	特許願
【整理番号】	PS04-1655
【あて先】	特許庁長官殿
【発明者】	
【住所又は居所】	東京都八王子市南大沢5－9－14－404
【氏名】	彌田 智一
【発明者】	
【住所又は居所】	神奈川県座間市ひばりが丘1－65－1S－508
【氏名】	鎌田 香織
【発明者】	
【住所又は居所】	東京都多摩市落合3－2－11－506
【氏名】	高橋 健太
【特許出願人】	
【識別番号】	503360115
【氏名又は名称】	独立行政法人 科学技術振興機構
【代理人】	
【識別番号】	100110249
【弁理士】	
【氏名又は名称】	下田 昭
【選任した代理人】	
【識別番号】	100113022
【弁理士】	
【氏名又は名称】	赤尾 謙一郎
【手数料の表示】	
【予納台帳番号】	205203
【納付金額】	21,000円
【提出物件の目録】	
【物件名】	特許請求の範囲 1
【物件名】	明細書 1
【物件名】	図面 1
【物件名】	要約書 1

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

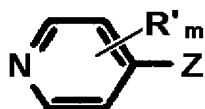
有機溶媒中で下記一般式（化1）

【化1】



（式中、RはR'（CH₂）_n（式中、R'は炭化水素基又は複素環基を表し、nは少なくとも1の整数を表す。）又は置換基を有していてもよいアリール基若しくは複素環基を表し（但し、該複素環基はその炭素原子がピリジン環の窒素原子と結合する。）、R'は水素原子、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、ニトロ基若しくはエステル基又はピリジン環と縮合環を形成する芳香環を表し、mは1～4の整数を表し、Xはハロゲン原子を表し、Yは前記有機溶媒に溶解するアニオンを表す。）で表される重合開始剤及び下記一般式（化2）

【化2】



（式中、Zはハロゲン原子を表す。R'とmは独立して前記と同様に定義される。）で表されるモノマーを、疎水性アニオンから成る溶解促進剤の存在下で反応させることから成るポリピリジニウムの製法。

【請求項 2】

Y⁻がハロゲン化物イオン、過塩素酸イオン、四フッ化ホウ酸イオン、ヘキサフルオロリン酸イオン又はテトラフェニルホウ酸イオンであり、X及びYが塩素原子又は臭素原子であり、前記疎水性アニオンが過塩素酸イオン、四フッ化ホウ酸イオン、ヘキサフルオロリン酸イオン、酒石酸イオン、クエン酸イオン、ニコチン酸イオン、ピナフチル基をもつリン酸イオンである請求項1に記載の製法。

【請求項 3】

前記溶解促進剤が、過塩素酸テトラブチルアンモニウム、四フッ化ホウ酸テトラブチルアンモニウム、六フッ化リンテトラブチルアンモニウム、過塩素酸ナトリウム、四フッ化ホウ酸ナトリウム、六フッ化リンナトリウム、過塩素酸テトラエチルアンモニウム、四フッ化ホウ酸テトラエチルアンモニウム、六フッ化リンテトラエチルアンモニウム、テトラフェニルホウ酸ナトリウム、p-トルエンスルホン酸ナトリウム、アルキルスルホン酸ナトリウム（炭素数6～24）、アルキルリン酸ナトリウム（炭素数6～24）、リン脂質（炭素数6～24）である請求項1又は2に記載の製法。

【請求項 4】

前記溶解促進剤がテトラフルオロホウ酸テトラブチルアンモニウムである請求項3に記載の製法。

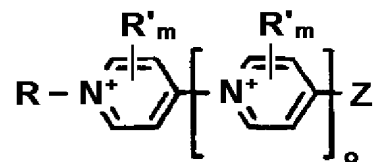
【請求項 5】

前記重合開始剤がN-(4'-tert-ブチルペンジル)-4-クロロピリジニウムでり、前記モノマーが4-クロロピリジンである請求項4に記載の製法。

【請求項 6】

請求項1～5のいずれか一項に記載の製法により製造された下記一般式（化3）

【化 3】



（式中、R、Z、R' 及びmは上記と同様に定義され、oは1～300である。）で表されるポリピリジニウム。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ポリピリジニウムの製法

【技術分野】

【0001】

この発明は、ポリピリジニウムを製造する方法に関し、より詳細には、分子量分布を制御可能なポリピリジニウムの製法に関する。

【背景技術】

【0002】

ピリジニウム誘導体は光電気化学的な酸化還元能を有するイオン性分子である。この特徴を活かし、クロミック材料や殺菌力のある界面活性剤など幅広い用途で応用されている。これらの機能発現は、酸化還元過程におけるピリジニルラジカルの生成と互いの相互作用に起因している、従って、ピリジニウムが最小ユニットとして共役連結した多カチオン性ポリピリジニウムは、多段階酸化還元特性をもつ大変興味深い強相関系ポリマーといえる。これまでに、ハロピリジンの自己縮合による合成が報告されているものの(非特許文献1~3)、得られるポリマーの低い溶解性が原因となり、重合機構の解明と分子量制御に至った例はない。

【0003】

【非特許文献1】 Recueil vol.78, 593-603 (1959)

【非特許文献2】 Journal of Polymer Science: part C, No.16, pp.369-375 (1967)

【非特許文献3】 Polymer International 35 (1994) 67-74

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明は、分子量が規制されたポリピリジニウムの製法を提供する。分子量が規制されたとは、狭い分子量分布（例えば、重量平均分子量と数平均分子量の比が1.5以下）を維持したまま望みの分子量の重合体を得ることができることを意味する。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明者らは、ピリジニウム塩を開始剤とした連鎖的逐次重合の検討を行い、モノマーである4-クロロピリジンの反応性とポリピリジニウムの合成を検討した結果、分子量が規制されたポリピリジニウムの製法を見出し、本発明を完成させるに至った。

【0006】

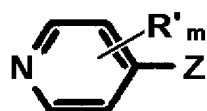
即ち、本発明は、有機溶媒中で下記一般式(化1)

【化1】



(式中、RはR' (CH₂)_n (式中、R'は炭化水素基又は複素環基を表し、nは少なくとも1の整数を表す。)又は置換基を有していてもよいアリール基若しくは複素環基を表し(但し、該複素環基はその炭素原子がピリジン環の窒素原子と結合する。)、R'は水素原子、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、ニトロ基若しくはエステル基又はピリジン環と縮合環を形成する芳香環を表し、mは1~4の整数を表し、Xはハロゲン原子を表し、Yは前記有機溶媒に溶解するアニオンを表す。)で表される重合開始剤及び下記一般式(化2)

【化2】



(式中、Zはハロゲン原子を表す。R' とmは独立して前記と同様に定義される。)で表されるモノマーを、疎水性アニオンから成る溶解促進剤の存在下で反応させることから成るポリピリジニウムの製法である。

【発明の効果】

【0007】

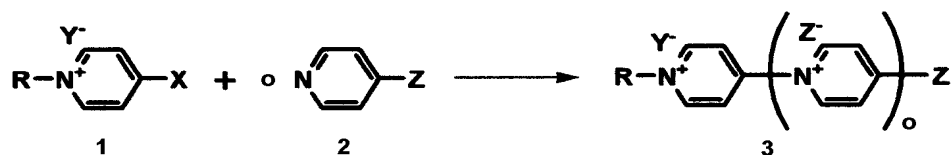
従来のハロピリジンの熱重合は自己触媒的に進行する。これは、生成する2量体（N-(4-ハロピリジニオ)ピリジン）あるいはオリゴマーの生長末端であるハロピリジニウム構造の4位炭素への求核反応速度が、重合初期過程であるハロピリジンモノマーの4位炭素への求核反応速度より圧倒的に速いからである。この違いは、開始剤及び生長末端に見られるハロピリジニウム構造の4位炭素の電子密度がモノマーであるハロピリジンの4位炭素の電子密度よりも十分に低いので、モノマーであるハロピリジンの窒素による求核攻撃が起こりやすいことによるものである。そこで、本発明の重合反応ではハロピリジンモノマーが優先的に求核攻撃するハロピリジニウム誘導体を別途合成し、開始剤として用いた。実施例に示したように、ハロピリジンの自己触媒的熱重合が起こらない温度範囲内において、開始剤から優先的に生長することにより分子量規制を達成した。従って、本発明の重合反応は連鎖的重縮合反応の条件を満たすものである。

【発明を実施するための最良の形態】

【0008】

本発明の反応は下式（化4、R' は水素原子とする。）で表される。

【化4】



即ち、生成する重合体を溶媒に溶解させる溶解促進剤の存在下で、特別に設計された重合開始剤1にピリジン誘導体モノマー2を重合させることにより、分子量が規制されたポリピリジニウム3を合成することができる(式中、oは1〜300程度である。他の略号については以下説明する。)

【0009】

本発明で用いる重合開始剤は、ハロピリジン誘導体の4位炭素の求電子性を増大させたハロピリジン誘導体である。この重合開始剤は下式（化1）で表される。

【化1】



【0010】

RはR' ' (CH₂)_n—又は置換基を有していてもよいアリール基若しくは複素環基を表す。

R' ' は炭化水素基又は複素環基を表す。この炭化水素基とはアルキル基、二重結合を有する直鎖炭化水素基、シクロアルキル基、アリール基又はアラルキル基をいう。

nは少なくとも1の整数、好ましくは1〜3、最も好ましくは1を表す。

R' は水素原子、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、ニトロ基若しくはエステル基の置換基又はピリジン環と縮合環を形成する芳香環、好ましくは水素原子を表す。ピリジン環と縮合環を形成する芳香環としては、ベンゼン環又はナフタレン環、好ましくはベンゼン環が挙げられる。ピリジン環が1のベンゼン環と縮合環を形成する場合には該縮合環はキノリン環となり、ピリジン環が2のベンゼン環と縮合環を形成する場合には該縮合環はアクリジン環となる。これらの芳香環は更に1又は複数の上記置換基を有していてもよい。

mは1～4の整数を表す。但し、上記縮合環がキノリン環の場合は1、アクリジンの場合には2である。

【0011】

アリール基は好ましくはフェニル基又はナフチル基である。

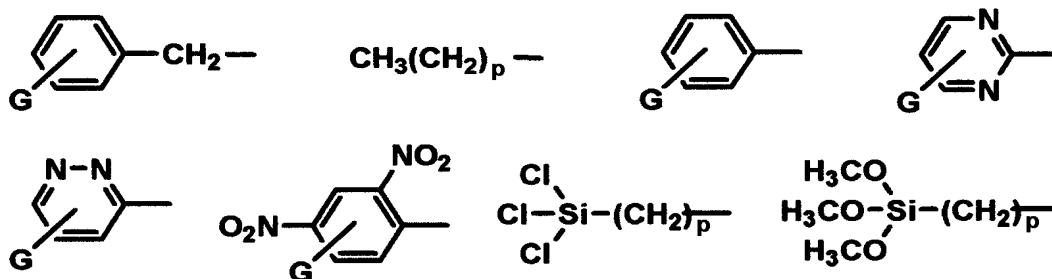
複素環基は好ましくはN、O若しくはSを有するヘテロ環基であり、ヘテロ環基としては、フリル基、チエニル基、ピロリル基、イミダゾリル基、ピラゾリル基、チアゾリル基、イソチアゾリル基、オキサゾリル基、イソキサゾリル基、トリアゾリル基、オキサジアゾリル基、チアジアゾリル基、テトラゾリル基、ピリジル基、ピリミジニル基、ピリダジニル基、ピラジニル基等の単環ヘテロ環又はこれら同士若しくはこれらにベンゼン環やナフタレン環等の芳香環が縮環した多環ヘテロ環が挙げられるが、これらの中で含窒素ヘテロ環基が好ましい。重合開始剤において、この複素環基の炭素原子がピリジン環の窒素原子と結合していることを要する。

これらアリール基及び複素環基は更に1又は複数の置換基を有していてもよい。この置換基として、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、水酸基、アミノ基、ニトロ基、シリル基（ $-SR'''_3$ ： R''' は同一でも異なってもよく水素原子、水酸基、アルキル基、ハロゲン原子、アルコキシ基等を表す。）等が挙げられる。

【0012】

このRとして例えば以下のような基が挙げられる。

【化5】



(式中、Gは置換基、pは整数を表す。)

【0013】

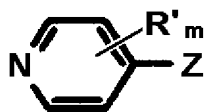
Xはハロゲン原子、好ましくは塩素原子又は臭素原子を表す。

Yは、この反応に用いた有機溶媒に溶解するアニオンを表す。このようなアニオンとしては、ハロゲン化物イオン、過塩素酸イオン、四フッ化ホウ酸イオン、ヘキサフルオロリン酸イオン、テトラフェニルホウ酸イオン等が挙げられる。

【0014】

また、本発明で用いるモノマーは下式（化2）で表される。

【化2】



式中、Zはハロゲン原子、好ましくは塩素原子又は臭素原子を表す。R'とmは独立して上記と同様に定義される。

【0015】

本発明で用いる溶解促進剤は、重合の進行に伴って遊離するハロゲン化物イオンを疎水性アニオンに効率的にイオン交換することにより、生成する重合体を有機溶媒に可溶化し、重合反応を均一系で進行させて高分子量で分子量分布の狭いポリピリジニウムの合成を可能とする機能をもち、疎水性アニオンから成る。この疎水性アニオンは、例えば、過塩素酸イオン、四フッ化ホウ酸イオン、ヘキサフルオロリン酸イオン、酒石酸イオン、クエン酸イオン、ニコチン酸イオン、ピナフチル基をもつリン酸イオン等である。また、この

溶解促進剤は上記有機溶媒に溶解するアニオン（Y）と同一であってもよいが、より高濃度の重合物の溶解性が要求される。この溶解性は、具体的には、0.01mol/L以上であれば、溶解すればするほど良い。

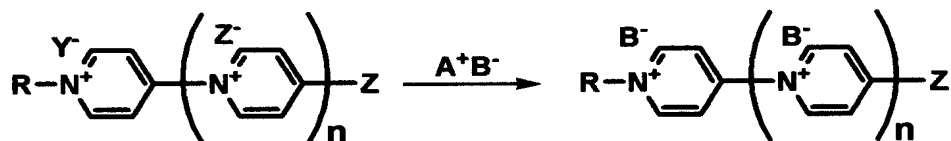
【0016】

このような疎水性アニオンは、以下のような溶解促進剤を反応系に添加することにより得ることができる。このような溶解促進剤として、例えば、過塩素酸テトラブチルアンモニウム、四フッ化ホウ酸テトラブチルアンモニウム、六フッ化リンテトラブチルアンモニウム、過塩素酸ナトリウム、四フッ化ホウ酸ナトリウム、六フッ化リンナトリウム、過塩素酸テトラエチルアンモニウム、四フッ化ホウ酸テトラエチルアンモニウム、六フッ化リンテトラエチルアンモニウム、テトラフェニルホウ酸ナトリウム、p-トルエンスルホン酸ナトリウム、アルキルスルホン酸ナトリウム（炭素数6～24）、アルキルリン酸ナトリウム（炭素数6～24）、リン脂質（炭素数6～24）等が挙げられる。

【0017】

溶解促進剤（AB）を用いない場合は、重合の進行に伴ってモノマーより遊離するハロゲン化物イオン（Z⁻）が重合体の対アニオンとなって、溶解性が低下するために、重合直後より反応溶液中に析出し、重合度の増加が見込まれない。しかし溶解促進剤を添加すると、下式（化6）のイオン交換反応（Z⁻、Y⁻ → B⁻）が重合中に起こり、重合物の溶解性を保つことができると考えられる。

【化6】



（式中、ABは溶解促進剤、B⁻は疎水性アニオンを表す。その他の略号は上記の定義と同様である。）

【0018】

本発明で用いる有機溶媒として、イオン性化合物の溶解に適した極性溶媒（比誘電率の高い溶媒）が好ましく、無極性溶媒は好ましくない。水はイオン性化合物の良溶媒であるが、水溶液中のポリピリジニウムが分解反応を受けるので望ましくない。このような溶媒として、例えば、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、アセトン、アセトニトリル、ピリジン、ジオキサン、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、酢酸エチル、炭酸プロピレン、クロロホルム、塩化メチレン、スルホラン、酢酸、ニトロメタン、ニトロベンゼン等が挙げられる。

【0019】

反応液中の溶解促進剤の濃度は、重合溶媒への溶解度にもよるが、通常0.01mol/L～5.0mol/L程度である。有機溶媒に溶解するアニオン（Y）の濃度も溶解促進剤の濃度と同程度である。

反応液中の重合開始剤の濃度は、通常0.0001mol/L～5.0mol/Lであるが、仕込み比（開始剤に対するモノマーの存在比）に応じて濃度を設定することが好ましい。

反応液中のモノマーの濃度は、仕込み比（開始剤に対するモノマーの存在比）に応じて濃度を設定するが、例えば、0.01mol/L～5.0mol/Lである。

但し、これらの濃度の上限は用いる溶媒における溶解度により制限される。

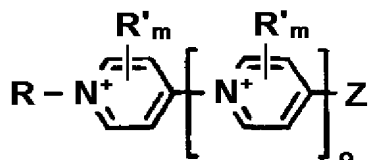
反応温度は通常0～70℃程度、好ましくは10～70℃程度である。

また、重合速度は重合開始剤とモノマーの濃度の積に比例するため、両者の仕込み濃度に依存し、さらに、重合温度によっても大きく変化する。従って、反応時間は数分から数日かかる場合もある。

【0020】

以上の製法により下記一般式（化3）

【化3】



(式中、R、Z、R'及びmは上記と同様に定義される。oは1～300である。)で表されるポリピリジニウムが製造される。

【0021】

以下、実施例にて本発明を例証するが本発明を限定することを意図するものではない。

合成例1 (モノマーの合成)

4-クロロピリジン塩酸塩(関東化学、5.0 g, 33.0 mmol)を純水 10 mLに溶かし、氷浴下、5.0 wt%炭酸水素ナトリウム水溶液を用いて中和した。生成した4-クロロピリジンをエーテルで抽出(50 mL×3回)を行い、硫酸マグネシウムで乾燥した。このエーテル溶液を氷浴下で減圧蒸留を行い、無色透明の液体4-クロロピリジン(4-ClPy)を3.44 g(収率 91%)得た。¹H-NMR(DMSO-d₆)とFT-IR(KBrペレット)によって同定した。¹H-NMRを図1に、FT-IRを図2に示す。

【0022】

合成例2 (重合開始剤の合成)

4-tert-ブチルベンジルブロミド(和光純薬、5.20 g, 23.0 mmol)に合成例1で得た4-ClPy(0.26 g, 2.3 mmol)を徐々に滴下し、室温で5時間攪拌した。析出した黄色固体を濾別し、エーテルで洗浄したのち、エタノールから再結晶を行い、N-(4'-tert-ブチルベンジル)-4-クロロピリジニウム(t-BBPy)を得た。収量0.76 g(収率 97%)。¹H-NMR(DMSO-d₆)とFT-IR(KBrペレット)によって同定した。¹H-NMRを図3に、FT-IRを図4に示す。

【実施例1】

【0023】

合成例2で得たt-BBPy(3.0 mg, 0.009 mmol)とテトラフルオロホウ酸テトラブチルアンモニウム(TBABF₄、東京化成製、197 mg, 0.598 mmol)を0.1 mLのアセトニトリルに溶解し、合成例1で得た4-ClPy(57 mg, 0.50 mmol)が入った試験管に注ぎ、60℃で30分加熱した。この時点で転化率は80%に達し、重合は均一系で進行した。室温に放冷後、溶媒を留去した。得られた黄褐色固体をエーテルで洗浄し、室温で真空乾燥した。¹H-NMRより、ポリピリジニウムの平均重合度は52と求められた。ポリピリジニウムの構造同定は、¹H-NMR(DMSO-d₆)によって行った。¹H-NMRを図5に示す。

【0024】

この重合体(ポリピリジニウム)がポリカチオンであるため、現在の分析技術では信頼できる分子量を求めることは困難であるが、¹H-NMRとゲルクロマトグラフィーを用いて以下のような実験事実を得た。

重合体の片方の末端構造は開始剤t-BBPyに由来するので、末端定量法を用いて平均分子量を求めることができる。具体的には、¹H-NMRの1.3 ppm付近に現れるt-ブチル基のプロトンと6～10 ppmに現れる重合体ポリピリジニウムのプロトン(モノマー及び重合開始剤のプロトンと区別できる)に注目して、両者の積分値の比より平均分子量を求める。その結果、図6に示すように、モノマーの転化率の増加に伴って、平均分子量の増加が見られた。

【0025】

更に、逆相カラムで保持されない親水性物質の分離分析に適した水・有機溶媒両用GPC充填カラム(昭和電工、Asahipak GF-310 HQ)を用いて重合体のゲルクロマトグラフィーを行った。図7に示すように排除限界分子量(40,000)よりも高分子量側に溶出曲線を与えた。既知の分子量をもつポリカチオンの標準物質が存在しないため、正確な分子量と分子量分布を求めるには至らなかったが、分子量分布が狭いことがわかる。

【実施例 2】

【0026】

合成例 2 で得た t-BBPy (1.0 mg, 0.0036 mmol) と TBABF₄ (東京化成製、79 mg, 0.24 mmol) を 0.4 mL のジメチルスルホキシドに溶解し、合成例 1 で得た 4-ClPy (11 mg, 0.10 mmol) が入った NMR 管に加え、40℃ で重合し、30 分毎にその場測定を行った。図 8 に 4-ClPy の転化率とポリピリジニウムの平均分子量の経時変化を示す。図中、A は 4-ClPy の転化率の経時変化、B はポリピリジニウムの平均分子量の経時変化を示す。

【0027】

比較例 1

重合開始剤 (t-BBPy) を用いずに実施例 1 と同様に反応を行ったところ、図 6 に示すように測定精度内で重合反応は進行しなかった。

【0028】

比較例 2

溶解促進剤 (TBABF₄) を用いずに実施例 1 と同様に反応を行った。黄褐色固体が加熱直後より析出し、重合反応は不均一系で進行した。析出した黄褐色固体を濾別し、エーテルで洗浄して乾燥した。¹H-NMR から、ハロゲン化物イオンを対アニオンとするポリカチオンのために低い溶解性と開始剤のない熱重合による広い分子量分布をもつために、平均分子量を求めることはできなかった。

【産業上の利用可能性】

【0029】

本発明の製法により得たポリピリジニウムは、蓄電機能をもつ電極材料やアニオン伝導を利用した電解質材料、高誘電性を利用したキャパシタ材料、非線形光学材料及び強誘電性材料として主鎖方向に巨大な双極子をもつ共役高分子、表示デバイスとして多段階の酸化還元特性を利用したエレクトロクロミック材料、磁性材料として外場制御型のポリラジカル生成能をもつ共役高分子、殺菌剤等として利用することができる。

【図面の簡単な説明】

【0030】

【図 1】 実施例で用いたモノマーである 4-ClPy の ¹H-NMR を示す図である。

【図 2】 実施例で用いたモノマーである 4-ClPy の FT-IR を示す図である。Ar-Cl 伸縮振動: 1102.1 cm⁻¹; C=C 環伸縮運動: 1404.4, 1480.6, 1566.9 cm⁻¹

【図 3】 実施例で用いた重合開始剤である t-BBPy の ¹H-NMR を示す図である。

【図 4】 実施例で用いた重合開始剤である t-BBPy の FT-IR を示す図である。Ar-Cl 伸縮振動: 1108.4 cm⁻¹; C=C 環伸縮運動: 1452.6, 1496.0, 1567.4, 1634.9 cm⁻¹; Methyl C-H 伸縮運動: 2960.2 cm⁻¹

【図 5】 実施例で合成したポリピリジニウムの ¹H-NMR を示す図である。

【図 6】 4-ClPy の重合反応におけるモノマーの転化率と重合体ポリピリジニウムの平均分子量の関係を示す図である。白丸 (○) は実施例 1 (開始剤あり)、黒丸 (●) は比較例 1 (開始剤無し) を示す。

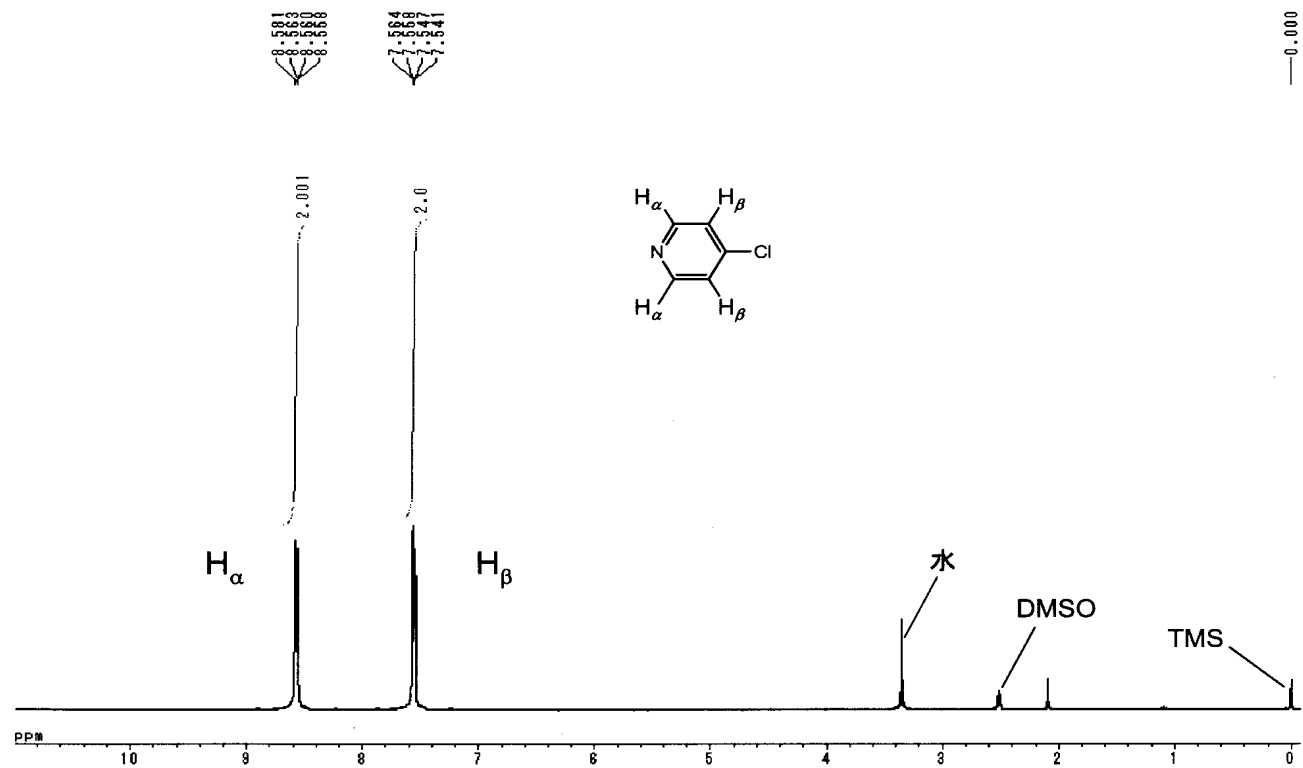
【図 7】 重合体のゲルクロマトグラフィを示す図である。

【図 8】 4-ClPy の転化率とポリピリジニウムの平均分子量の経時変化を示す図である。

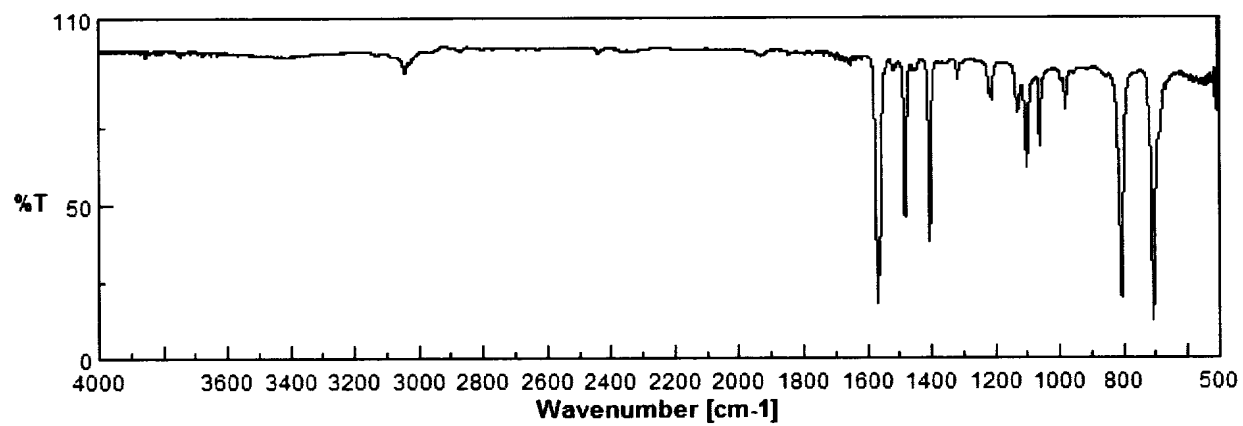
。

【書類名】 図面

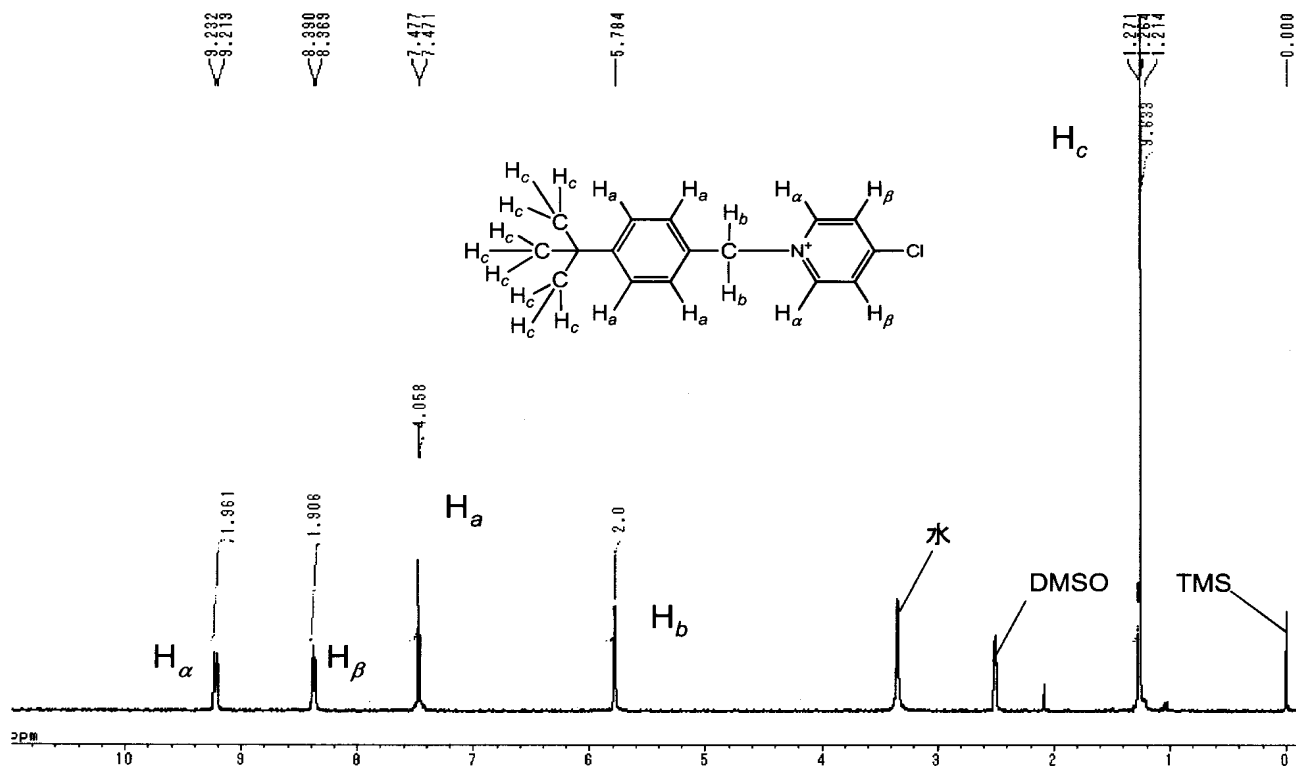
【図 1】



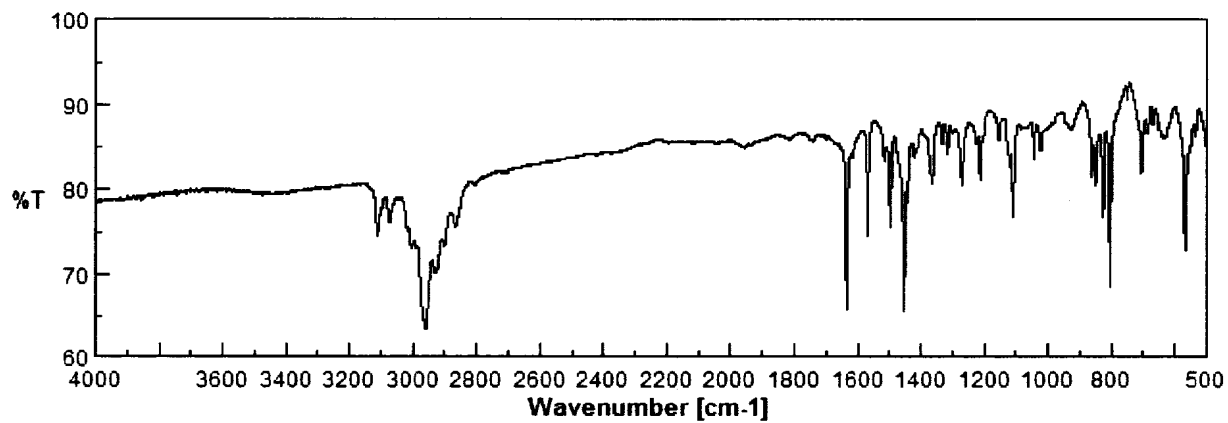
【図 2】

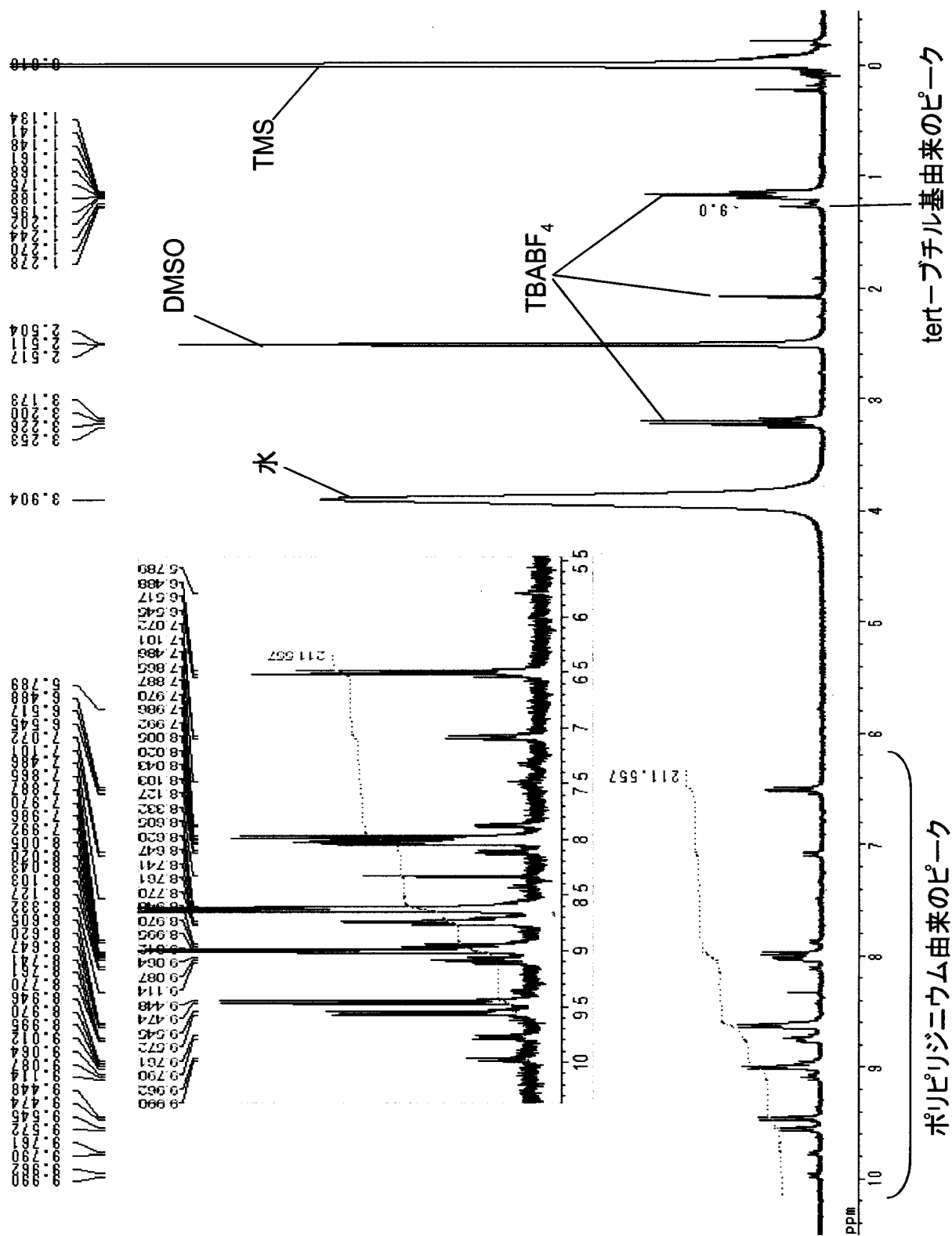


【 図 3 】

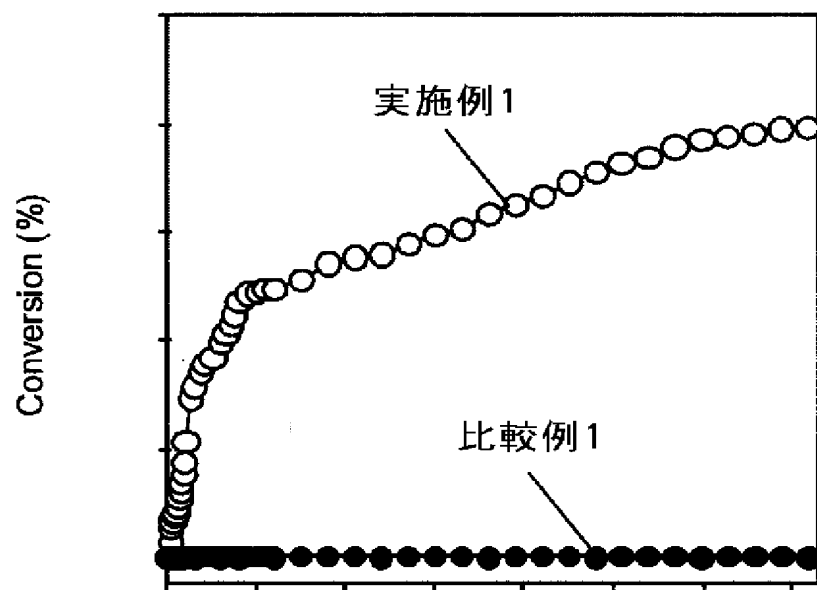


【 図 4 】

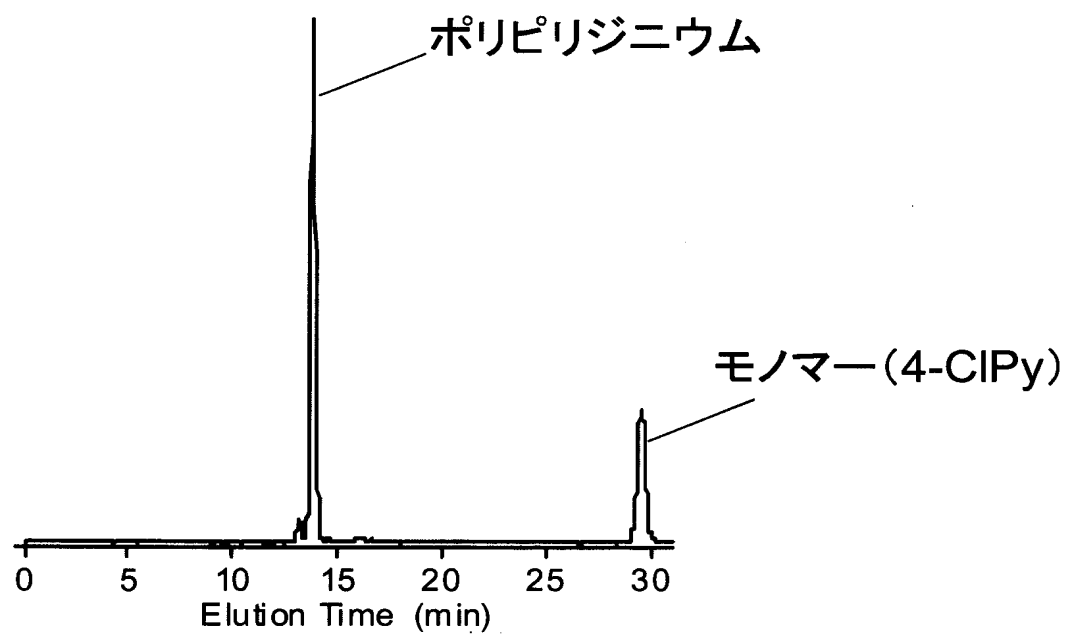


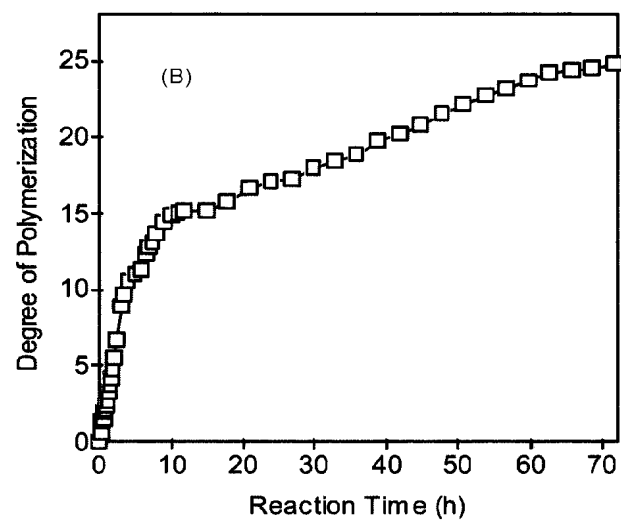
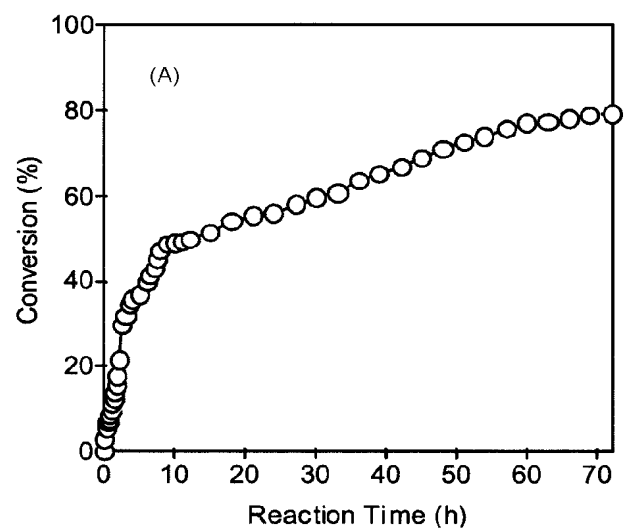


【図 6】



【図 7】





【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 分子量が規制されたポリピリジニウムの製法を提供する。

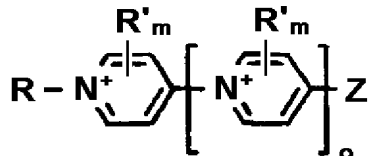
【解決手段】 生成する重合体を溶媒に溶解させる溶解促進剤（例えば、テトラフルオロホウ酸テトラブチルアンモニウム）の存在下で、重合開始剤及び下記一般式（化２）

【化２】



（式中、Zはハロゲン原子、R' は水素原子又は置換基を表す。）で表されるモノマーを反応させて、下記一般式（化３）

【化３】



（oは１～３００である。）で表されるポリピリジニウムを製造する。

【選択図】 なし

出願人履歴

5 0 3 3 6 0 1 1 5

20031001

新規登録

埼玉県川口市本町4丁目1番8号

独立行政法人 科学技術振興機構

5 0 3 3 6 0 1 1 5

20040401

名称変更

埼玉県川口市本町4丁目1番8号

独立行政法人科学技術振興機構